# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-334919

(43)Date of publication of application: 17.12.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08 G03G 21/18 G03G 15/08

(21)Application number : 08-083898

(22)Date of filing:

05.04.1996

(71)Applicant: CANON INC

(72)Inventor: SHIMOJO MINORU

KONUMA TSUTOMU

MATSUNAGA SATOSHI

ONO MANABU

(30)Priority

Priority number: 07107050

Priority date: 07.04.1995

Priority country: JP

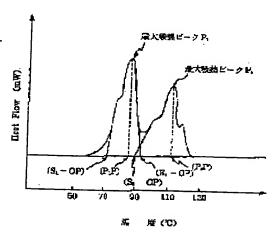
# (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, IMAGE FORMING METHOD AND PROCESS

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic charge image developing toner which has excellent low-temp. fixability and offset resistance and does not cause fusion onto a photoreceptor, an image forming method, and a process cartridge.

CONSTITUTION: The min. onset temp. of the endothermic peak at the endothermic peak at the time of temp. rising of the DSC curve of wax measured by a differential scanning calorimeter, in the electrostatic charge image developing toner contg. at least a binder resin and wax component, is ≥50° C. The curve described above has at least one endothermic peak in the temp. region of 60 to  $90^\circ$ C and temp. region of 90 to 150° C. The peak temp. difference between P1 and P2 is ≥15° C when the max. endothermic peaks in the respective temp. regions are P1, P2.

ワックスの昇温時のDSC曲線 (実施例1;ワックスB, E)



### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

19.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3210244

[Date of registration]

13.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

# 特開平8-334919

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

·号 FI	技術表示箇所
G03G 9/08 36	5
15/08 5 0	7 L
9/08	
15/00 5 5	6
審査請求 未請求 請求項の数	13 OL (全23頁)
	G 0 3 G 9/08 3 6 15/08 5 0

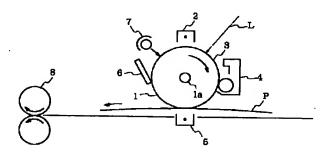
(21)出願番号	特顯平8-83898	(71)出頭人	000001007
(22)出顧日	平成8年(1996)4月5日	(72)発明者	キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 下條 稔
(31)優先権主張番号	特顧平7-107050		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
(32) 優先日	平7(1995)4月7日		ン株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	小沼 努
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72)発明者	松永 聪
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 丸島 (横一
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

#### (57)【要約】

【課題】 低温定着性及び耐オフセット性に優れ、感光体上への融着の起こらない静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂及びワックス成分を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最低オンセット温度が50℃以上であって、60~90℃の温度領域と90~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをPi, P: とした時Pi とPiのピーク温度差が15℃以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジである。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最低オンセット温度が50℃以上であって、60~90℃の温度領域と90~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをPュ、P2とした時P1とP2のピーク温度差が15℃以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、60~90℃の温度領域の吸熱ピークの終点のオンセット温度よりも、90~150℃の温度領域の吸熱ピークの始点のオンセット温度が高いことを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最低オンセット温度が50  $\mathbb C$  以上であって、 $60\sim90$   $\mathbb C$  の温度領域と $100\sim150$   $\mathbb C$  の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークを $P_1$ ,  $P_2$  とした時 $P_1$ ,  $P_2$  のピーク温度差が20  $\mathbb C$  以上であることを特徴とする請求項1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、60~90℃の温度領域の吸熱ピークの終点のオンセット温度よりも、100~150℃の温度領域の吸熱ピークの始点のオンセット温度が高いことを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、該最大吸熱ピークP」のピーク温度と該最大吸熱ピークP。のピーク温度の差が20℃以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー

【請求項6】 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、該最大吸熱ピークP: のピーク温度と該最大吸熱ピークP: のピーク温度の差が25℃以上であることを特徴とする 40請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、該最大吸熱ピークP: のピーク温度と該最大吸熱ピークP: のピーク温度の差が30℃以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナ

【請求項8】 少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの示差走 50

査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、 $65\sim85$   $\mathbb{C}$  の温度領域と $95\sim130$   $\mathbb{C}$  の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークを $\mathbb{P}_{1}$  ,  $\mathbb{P}_{1}$  とした時 $\mathbb{P}_{2}$  と $\mathbb{P}_{3}$  のピーク温度差が50  $\mathbb{C}$  以下であり、該トナーの $\mathbb{T}_{2}$  が $50\sim65$   $\mathbb{C}$  であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、65~85℃の温度領域と100~130℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをP, P, とした時P, とP,のピーク温度差が50℃以下であり、該トナーのTgが50~65℃であることを特徴とする請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 潜像保持体に電圧を印加して帯電する 工程、帯電した該潜像保持体に静電潜像を形成する工程 及びトナー画像を形成するため、該潜像保持体に形成された静電潜像をトナー担持体に担持されているトナーに より現像する工程を有する画像形成方法において、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有しており、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最低オンセット温度が50℃以上であって、60~90℃の温度領域と90~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをPi, Piとした時Pi, とPiのピーク温度差が15℃以上であることを特徴とする画像形成方法。

30 【請求項11】 潜像保持体に電圧を印加して帯電する 工程、帯電した該潜像保持体に静電潜像を形成する工程 及びトナー画像を形成するため、該潜像保持体に形成さ れた静電潜像をトナー担持体に担持されているトナーに より現像する工程を有する画像形成方法において、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有しており、該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、65~85℃の温度領域と95~130℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをP,,P,とした時P,とP,のピーク温度差が50℃以下であり、該トナーのTgが50~65℃であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、

該プロセスカートリッジは、静電潜像を保持するための 潜像保持体及び該潜像保持体に保持されている該静電潜 像を現像するための現像手段を有しており、

該現像手段は少なくとも結着樹脂及びワックスを含有するトナー、該トナーを収容するトナー容器及び該トナー 容器に収容されているトナーを担持しかつ搬送するため

のトナー担持体を有しており、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最低オンセット温度が50℃以上であって、60~90℃の温度領域と90~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをP1,P2とした時P1,とP1のピーク温度差が15℃以上であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項13】 画像形成装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、

該プロセスカートリッジは、静電潜像を保持するための 潜像保持体及び該潜像保持体に保持されている該静電潜 像を現像するための現像手段を有しており、

該現像手段は少なくとも結着樹脂及びワックスを含有するトナー、該トナーを収容するトナー容器及び該トナー容器に収容されているトナーを担持しかつ搬送するためのトナー担持体を有しており、該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークを割けて、 $65\sim85$ ℃の温度領域と $95\sim130$ ℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをP、、P、とした時P、とP、のピーク温度差が50℃以下であり、該トナーのTgが $50\sim65$ ℃であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法, 静電記録法, 磁気記録法に用いられる静電荷像現像用トナー、該静電荷像現像用トナーを用いた画像形成方法及びプロセスカートリッジに関する。

[0002]

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着した複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず40残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】そのため、より小型、より軽量そしてより 高速、より高信頼性がきびしく追求されてきており、機 ・ 械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるように 50 なってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければよりすぐれた機械か成り立たなくなってきている。

【0005】例えばトナー像を紙などのシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されている。例えば、熱ローラーにより圧着加熱方式や、フィルムを介して加熱体に加圧部材により密着させる加熱定着方法がある。

【0006】加熱ローラーやフィルムを介した加熱方式 はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱 ローラー或いはフィルムの表面に被定着シートのトナー 像面を接触させながら通過せしめることにより定着を行 なうものである。この方法は熱ローラーやフィルムの表 面と被定着シートのトナー像とが接触するため、トナー 像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好 であり、迅速に定着を行うことができ、電子写真複写機 において非常に良好である。しかしながら上記方法で は、熱ローラーやフィルム表面とトナー像とが溶融状態 で接触するためにトナー像の一部が定着ローラーやフィ 20 ルム表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再 転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚 すことがある。熱定着ローラーやフィルム表面に対して トナーが付着しないようにすることが加熱定着方式の必 須条件の1つとされている。

【0007】従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコーンゴムや弗素計樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコーンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になる等の問題点を有している。

【0008】これは小型化、軽量化と逆方向であり、しかもシリコーンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染する場合がある。そこでシリコーンオイルの供給を用いないで、かわりにトナー中から加熱時にトナー中から加熱時にトナー中から加熱時にトナー中から加熱時に大力という考えから、トナーなどを開いないを供給しようという者式リプロピレンな場と、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなる。充分ながしたのといる。充分なが過度によりなが過度によりないる。充分なが過度というなどのようなが加入を表面を方染し、画像が劣化し実用上問題とからで画像を劣化しませない程度に少量の離型をよってで画像を劣化させない程度に少量の離型をトナーを、そこで画像を劣化させない程度に少量の離型とくなります。そこであるまであります。

【0009】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の

要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが必要であり好ましい。従ってトナーの定着性、耐オフセット性などのさらなる性能向上がなければ対応しきれず、それはトナーのバインダー樹脂、離型剤のさらなる改良がなければ実現することが困難である。

【0010】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0011】これらのワックス類は、トナーの低温時や 10 高温時の耐オフセット性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、現像性が悪化したりしていた。

【0012】また、低温領域から高温領域にかけて、よりワックス添加の効果を発揮させるために2種類以上のワックスを含有するトナーとして、例えは特公昭52-3305号公報,特開昭58-215659号公報,特開昭62-100775号公報,特開平4-124676号公報,特開平4-299357号公報,4-362953号公報,特開平5-197192号公報等の技術が開示されている。

【0013】しかし、これらのトナーにおいても、すべての性能を満足しうるものではなく、何らかの問題点が生じていた。例えば、耐高温オフセット性や現像性は優れているが低温定着性が今一歩であったり、耐低温オフセット性や低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、現像性が低下するなどの弊害があったり、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できなかったり、遊離ワックス成分によるトナーコート不均一の為30にブロッチが発生し、画像欠陥を生じたり、画像上にカブリが生じたりしていた。

【0014】これらのトナーに含有されているワックス類は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関して、単に幅広い又はかたよった温度範囲にワックス成分が存在しているため、前記の性能を満足させるには足りないものであったり、或いは劣化させる成分や効果の少ない成分を多く含んでいた。

#### [0015]

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は上記の 40 ごとき問題点を解決することを目的とする。

【0016】即ち、本発明の目的は、低温定着性及び対オフセット性に優れた定着温度範囲の広い静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0017】更に、本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れ、現像性が劣化しない静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0018】更に、本発明の目的は、感光体上への融着 50

の起こらない静電荷像現像用トナー、画像形成方法及び プロセスカートリッジを提供することにある。

【0019】更に、本発明の目的は、遊離ワックス成分を少なくし、現像器のトナー担持体上のトナーコート均一性不良によるプロッチの発生しない静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

【0020】更に、本発明の目的は、画像上へのカブリのない静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することにある。

#### [0021]

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最低オンセット温度が50℃以上であって、60~90℃の温度領域と90~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをPi, Pz とした時Pi とPzのピーク温度差が15℃以上であることを特徴とすることにより前記目的を達成するものである。

【0022】更に、該ワックスの示差走査熱量計により 測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、 60~90℃の温度領域の吸熱ピークの終点のオンセット温度よりも、90~150℃の温度領域の吸熱ピーク の始点のオンセット温度が高いことを特徴とすることに より前記目的を達成するものである。

【0023】更に、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最低オンセット温度が50  $\mathbb{C}$  以上であって、 $60\sim90$   $\mathbb{C}$  の温度領域と $100\sim150$   $\mathbb{C}$  の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークを $P_1$ ,  $P_2$  とした時 $P_1$  と $P_2$  のピーク温度差が20  $\mathbb{C}$  以上であることを特徴とすることにより前記目的を達成するものである。

【0024】更に、該ワックスの示差走査熱量計により 測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、 60~90℃の温度領域の吸熱ピークの終点のオンセット 温度よりも、100~150℃の温度領域の吸熱ピークの始点のオンセット温度が高いことを特徴とすること により前記目的を達成するものである。

【0025】更に、該ワックスの示差走査熱量計により 測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、 該最大吸熱ピークP:のピーク温度と該最大吸熱ピーク P:のピーク温度の差が20℃以上であることを特徴と することにより前記目的を達成するものである。

【0026】更に、該ワックスの示差走査熱量計により 測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、 該最大吸熱ピークP:のピーク温度と該最大吸熱ピーク P<sub>1</sub>のピーク温度の差が25℃以上であることを特徴とすることにより前記目的を達成するものである。

【0027】更に、該ワックスの示差走査熱量計により 測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、 該最大吸熱ピークP」のピーク温度と該最大吸熱ピーク P」のピーク温度の差が30℃以上であることを特徴と することにより前記目的を達成するものである。

【0028】更に、本発明は、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の10昇温時の吸熱ピークにおいて、65~85℃の温度領域と95~130℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをPs,P.とした時PsとP、のピーク温度差が50℃以下であり、該トナーのTgが50~65℃であることを特徴とすることにより前記目的を達成するものである。

【0029】更に、該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、6 $5\sim85$   $\mathbb{C}$  の温度領域と $100\sim130$   $\mathbb{C}$  の温度領域に 20それぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをP、,P、とした時P、とP、のピーク温度差が50  $\mathbb{C}$  以下であり、該トナーのTgが $50\sim65$   $\mathbb{C}$  であることを特徴とすることにより前記目的を達成するものである。

【0030】更に、本発明は、潜像保持体に電圧を印加して帯電する工程、帯電した該潜像保持体に静電潜像を形成するため、該潜像保持体に形成された静電潜像をトナー担持体に担持体に担持された静電潜像をトナー担持体に担持ないるトナーにより現像する工程を有する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも結着樹脂及びワッククシーは、シックの最近では、大力の最低がある。とり、150℃の温度領域と90~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをP1、P2とした時P2とP2のピーク温度差が15℃以上であることを特徴とすることにより、前記目的を達成するものである。

【0031】更に、本発明は、潜像保持体に電圧を印加して帯電する工程、帯電した該潜像保持体に静電潜像を形成する工程及びトナー画像を形成するため、該潜像保持体に形成された静電潜像をトナー担持体に担持されているトナーにより現像する工程を有する画像形成方法において、該トナーは、少なくとも結着樹脂及びワックスを含有しており、該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、65~85℃の温度領域と95~130℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをPs, P。とした時Ps と 50

P. のピーク温度差が 50 ℃以下であり、該トナーのT g が 50 ~ 65 ℃であることを特徴とすることにより前記目的を達成するものである。

【0032】更に、本発明は、画像形成装置本体に着脱 可能なプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカー トリッジは、静電潜像を保持するための潜像保持体及び 該潜像保持体に保持されている該静電潜像を現像するた めの現像手段を有しており、該現像手段は少なくとも結 着樹脂及びワックスを含有するトナー、該トナーを収容 するトナー容器及び該トナー容器に収容されているトナ ーを担持しかつ搬送するためのトナー担持体を有してお り、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDS C曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、吸熱ピークの最 低オンセット温度が50℃以上であって、60~90℃ の温度領域と90~150℃の温度領域にそれぞれ少な くとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域で の最大吸熱ピークを P:, P:とした時 P:とP:のピ 一ク温度差が15℃以上であることを特徴とすることに より前記目的を達成するものである。

【0033】更に、本発明は、画像形成装置本体に着脱 可能なプロセスカートリッジにおいて、該プロセスカー トリッジは、静電潜像を保持するための潜像保持体及び 該潜像保持体に保持されている該静電潜像を現像するた めの現像手段を有しており、該現像手段は少なくとも結 着樹脂及びワックスを含有するトナー、該トナーを収容 するトナー容器及び該トナー容器に収容されているトナ ーを担持しかつ搬送するためのトナー担持体を有してお り、該トナーの示差走査熱量計により測定されるDSC 曲線の昇温時の吸熱ピークにおいて、65~85℃の温 度領域と95~130℃の温度領域にそれぞれ少なくと も一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最 大吸熱ピークをP。, P. とした時P。とP. のピーク 温度差が50℃以下であり、該トナーのTgが50~6 5℃であることを特徴とすることにより前記目的を達成 するものである。

#### [0034]

【発明の実施の形態】更に、本発明に関し詳しく説明する。

【0035】本発明においては、該ワックスの示差走査 熱量計より測定したDSC曲線のデータを解析すること によって、特に昇温時には、ワックスの転移、融解に伴 う吸熱ピークが観測され、ワックスに熱を与えた時の変 化を見ることができる。

【0036】本発明のトナーに含有されるワックスは、 $60\sim90$ ℃の温度領域と $90\sim150$ ℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークを $P_1$ ,  $P_2$  とし時  $P_3$  と  $P_4$  のピーク温度差が15℃以上であることにより、該最大吸熱ピーク  $P_4$  を構成するワックス成分が比較的低温の温度範囲で融解することで、該結着樹脂に可塑効

果を与え、耐低温オフセット性及び低温定着性を向上させる。また、該最大吸熱ピークP. を構成するワックス成分が比較的高温の温度範囲で融解することにより、離型効果が現れ、良好な耐高温オフセット性が得られる。

【0037】また、吸熱ピークの最低オンセット温度が50℃以上であることで、該結着樹脂の低分子量成分への過度の可塑効果が抑制されるので、耐ブロッキング性を保証することができる。

【0038】該最大吸熱ピークP:が60℃未満或いは吸熱ピークの最低オンセット温度が50℃未満の場合は、ワックス融解開始温度が低くなりすぎ、可塑効果がかなり低温から働くため、耐ブロッキング性及び現像性が劣化する。

【0039】該最大吸熱ピークP」が90℃を超える場合は、該結着樹脂への充分な可塑効果が得られず、良好な低温定着性が得られない。

【0040】該最大吸熱ピークP: が100℃以上に存在しない場合は、ワックスが早く融解してしまうため、 高温時に耐高温オフセット性を満足することができなく なる。

【0041】該最大吸熱ピークP,が90℃以上に存在しない場合は、ワックスが早く融解してしまうため、高温時に耐高温オフセット性を満足することができなくなる。

【0042】該最大吸熱ピークP: が150℃を超える場合は、ワックスの融解温度が高すぎ、複写機等の定着装置の稼働可能温度範囲において充分な離型効果を発揮できず、結果的に耐高温オフセット性が劣ることになる。

【0043】該最大吸熱ピークP:のピーク温度と該最大吸熱ピークP:のピーク温度の差が15℃未満の場合は、低温定着性と耐高温オフセット性への寄与する融解温度範囲のワックス成分が相互作用を及ぼし、両方の性能を効果的に発揮させることができない。

【0044】さらに、上記のワックスは、好ましくは60~90℃の温度領域と95~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有することが良く、より好ましくは、60~90℃の温度領域と100~150℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有することが良く、さらに好ましくは、65~4085℃の温度領域と105~130℃の温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有することが良い。これにより、定着性と現像性の両立が図れ、良好な画像が連続して得られる。

【0045】好ましくは、該最大吸熱ピークP』のピーク温度と該最大吸熱ピークP』のピーク温度の差が20 ℃以上、より好ましくは、25℃以上であることが良い。これにより、該最大吸熱ピークP』を含む吸熱ピークのワックス成分の該最大吸熱ピークP』を含む吸熱ピークのワックス成分に対する過度の可塑効果を抑えら れ、感光体上への融着防止に対するラチチュードを更に 拡げることができる。

【0046】更に好ましくは、ワックスの示差走査熱量 計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに おいて、該最大吸熱ピークP」を含む60~90℃の温 度領域の吸熱ピークの終点のオンセツト温度よりも該最 大吸熱ピークPェを含む90~150℃の温度領域の吸 熱ピークの始点のオンセット温度が高いことが良く、さ らに好ましくは、該最大吸熱ピークP1 を含む60~9 0℃の温度領域の吸熱ピークの終点のオンセット温度よ りも該最大吸熱ピークP₂を含む100~150℃の温 度領域の吸熱ピークの始点のオンセット温度が高いこと が良い。これにより、低温定着性と耐高温オフセツト性 のいずれの性能にも寄与が少ない融解温度範囲のワック ス成分が少なくなり、より多くのワックス成分がそれぞ れの性能が一番発揮される融解温度範囲に存在できるよ うになるので、遊離ワックス成分が減り、現像器のトナ 一担持体上のトナーコート均一性が損なわれ、部分的に 不均一なトナーコートになる、いわゆるブロッチという 20 現象が発生しにくくなる。

【0047】該最大吸熱ピークP:を含む60~90℃の温度領域の吸熱ピークの終点のオンセット温度が、該最大吸熱ピークP:を含む90~150℃の温度領域の吸熱ピークの始点のオンセット温度以上の場合、低温定着性と耐高温オフセット性のいずれの性能にも寄与が少ない融解温度範囲のワックス成分の割合が多くなるため、両方の性能を顕著に向上させることはできない。

【0048】また、両方の性能を向上させるために多量 のワックスを含有させると、ブロッチの発生により画像 上に欠陥を生じてしまう。

【0049】特に好ましくは、該最大吸熱ピークP」のピーク温度と該最大吸熱ピークP」のピーク温度の差が25℃以上、より好ましくは、30℃以上であることが良い。これにより、ワックス成分の機能分離がさらに明確になるので、低温定着性と耐高温オフセット性を矛盾することなく両立させ、かつ画像上へのカブリがなくなる。

【0050】本発明のトナーに含有させるワックスは、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス;酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物;または、イカシのプロック共重合物;カルナバワックス、サゾールステルを主成分とするワックス類;脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステルクスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸、ステアルを主成分とするワックス類;脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸、ステアルを主成分とするアックス類;脱酸カルナバアックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸、ステアルを主が挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキルカルボン酸類などの、飽和直鎖脂肪酸類;ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリ

ン酸などの不飽和脂肪酸類;ステアリンアルコール、ア ラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビ ルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコー ル、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキ ルアルコール類などの飽和アルコール類;ソルビトール などの多価アルコール類;リノール酸アミド、オレイン 酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類;メ チレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン 酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチ レンピスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミ 10 い。 ド類、エチレンピスオレイン酸アミド、ヘキサメチレン ビスオレイン酸アミド、N, N' -ジオレイルアジピン 酸アミド、N,N′ージオレイルセパシン酸アミドなど の、不飽和脂肪酸アミド類;mーキシレンビスステアリ ン酸アミド、N,N′ ジステアリルイソフタル酸アミド などの芳香族系ピスアミド類; ステアリン酸カルシウ ム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステア リン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩(一般に金属石 けんといわれているもの);脂肪族炭化水素系ワックス にスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用い てグラフト化させたワックス類;ベヘニン酸モノグリセ リドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化 物;植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロ キシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられ る。

【0051】好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒又はその他の触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、アルキレンポリマーを重合する際に副生する低分子量アルキレンポリマーを分離精製したもの、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいは、これらを水素添加して得られる合成炭化水素などから、特定の成分を抽出分別したワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。あるいは、直鎖状のアルコール、脂肪酸、酸アミド、エステルあるいは、モンタン系誘導体である。また、脂肪酸等の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0052】中でも好ましいものは、チーグラ触媒又は 40 その他の触媒を用いてエチレンなどのオレフィンを重合したもの及びこの時の副生成物、フィッシャートロプシュワックスなどの炭素数が数千、特には千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。また、炭素数が数百、特には百ぐらいまでの末端に水酸基をもつ長鎖アルキルアルコールも好ましい。更に、アルコールにアルキレンオキサイドを付加したものも好ましく用いられる。【0053】そして、これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化(例之ば、融流具板及び共見ス別)位まる別。

ックスを分子量により分別し、分子量分布をシャープにしたワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークがシャープになり、必要な融解挙動範囲の成分が占める割合が多くなるので更に好ましい。中でも、このように分別したワックスを2種類以上用いることが、低温定着性、耐ブロッキング性及び耐高温オフセット性に対し、これらの性能がバランス良く向上するために必要な融解挙動範囲のワックス成分を無駄なくトナー中に含有せしめられる点で特に好まし

【0054】本発明に係るトナーに該ワックスを含有せしめるためには、

①ワックス,結着樹脂及びその他の添加物をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール,ニーダー,エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融,捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめ、冷却固化後粉砕をおこなう。

【0055】 ②2種類以上のワックスを含有せしめる場合には、予めワックス同士をワックス溶融温度以上で攪却しながら溶融混合し、冷却固化後粉砕を行ってから①の方法を行う。

【0056】 ③結着樹脂を溶剤に溶解し、樹脂溶解液温度を上げ、攪拌しながらワックスを添加混合し、脱溶媒・乾燥の後、粉砕をおこなってから①の方法を行う。等があげられる。好ましくは②,③の方法がワックスのトナー中への分散性の点で良く、更に好ましくは③の方法が製造安定性の点で優れている。

【0057】本発明のトナーにおいては、該ワックスを 2種類以上含有する場合には、該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークに関して、それらを比較して、少なくとも1種類は、例えば $40\sim100$  ℃の低温領域に吸熱ピークをもつワックスを $0.1\sim15$  重量部(好ましくは $0.5\sim10$  重量部)、少なくとも1種類は、例えば $90\sim160$  ℃の高温領域に吸熱ピークをもつワックスを $0.1\sim12$  重量部(好ましくは $0.5\sim10$  重量部)含有するのが良い。

【0058】また、その他の温度領域のワックスを0. 1~10重量部 (好ましくは0.5~7重量部) 含有していてもかまわない。

【0059】これにより、耐ブロッキング性を阻害することなく、低温定着性と耐オフセット性の性能を効果的に向上することができる。

【0060】本発明のトナーにおいては、これらのワックス総含有量は、結着樹脂100重量部に対し、0.2~20重量部で用いられ、好ましくは0.5~10重量部で用いるのが効果的である。

【0053】そして、これらのワックスから、プレス発 【0061】本発明のトナーに含有しうるワックスは、 汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶 該ワックスの示差走査熱量計により測定されるDSC曲 化(例えば、融液晶析及び結晶ろ別)等を利用して、ワ 50 線の昇温時の吸熱ピークにおいて、該最大吸熱ピークP ı の高さ(Hı) と該最大吸熱ピークP: の高さ(H 』)と該両ピーク間の極小値の高さ(H<sub>2</sub>)の間に、  $H_1: H_2: H_3 = (0 \sim 0.5): (0.1 \sim 10.$ 0)

の関係が成り立つことが好ましい (具体例として本発明 の実施例9の例を図3に示す)。最大吸熱ピークP。の 高さ(H,) が0.1~1.5である場合が特に好まし い。該最大吸熱ピークP:の高さ(H,)が0.1未満 の場合は、ワックスの離型効果が現れにくくなるため、 耐オフセット性が損なわれる。また、該最大吸熱ピーク P<sub>2</sub> の高さ (H<sub>3</sub> ) が10.0を超える場合は、相対的 に可塑効果に有効な低温成分の含有量が減り、低温定着 性が劣る。また、該両ピーク間の極小値の高さ (H2) が 0. 5を超える場合は、低温定着性や耐オフセット性 に効果的に寄与しないワックス成分が全体的に増加する ため、その効果が減少する。

【0062】本発明においてDSC測定では、測定原理 から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測 定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製 のDSC-7が利用できる。

【0063】測定方法は、ASTM D3418-82 に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回 昇温,降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/m inで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用い る。各温度の定義は次のように定める(プラス方向を吸 熱とする。具体例として、本発明の実施例 1 及び実施例 9の例を各々図1及び図2に示す)。

【0064】<すべての吸熱ピークにおける温度> ・吸熱ピークの最低オンセット温度 (S: -OP) 昇温時曲線の微分値が極大となる点における曲線の接線 30 とベースラインとの交点の温度の中で最低の温度。

【0065】<最大吸熱ピーク P,を含む60~90℃ の温度領域の吸熱ピークにおける各温度>

・最大吸熱ピークのピーク温度 (P, P)

昇温時の60~90℃の温度領域で最大の吸熱ピークの ピークトップ温度。

【0066】・吸熱ピークの終点のオンセット温度(E 1 -OP)

昇温時曲線の微分値が最後に極小となる点における曲線 の接線とベースラインとの交点の温度。

【0067】<最大吸熱ピークP』を含む90~150 ℃の温度領域の吸熱ピークにおける各温度>

・最大吸熱ピークのピーク温度 (P: P)

昇温時の90~150℃の温度領域で最大の吸熱ピーク のピークトップ温度。

【0068】・吸熱ピークの始点のオンセット温度(S  $_{2}$  -OP)

昇温時曲線の微分値が最初に極大となる点における曲線 の接線とベースラインとの交点の温度。

【0069】本発明のトナーに含有されるワックスは、

該ワックスのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグ ラフィ)により測定されるクロマトグラムに関して、最 大吸熱ピーク P. を構成するワックス成分が、Mnは1 00~2000、Mw/Mnは2. 0以下 (好ましくは 1. 7以下、更に好ましくは1. 5以下) であり、最大 吸熱ピークP』を構成するワックス成分が、Mnは20 0~8000、Mw/Mnは7以下 (好ましくは5以 下、更に好ましくは3以下)であることで、各々のワッ クス成分の分子量分布がよりシャープなため、低温定着 10 性、耐ブロッキング性及び耐オフセット性を効果的に向 上させるために不必要な成分を含まず、本発明の目的を 満足しうるものになる。

【0070】本発明においてワックスの分子量分布はG PCにより次の条件で測定される。

[0071]

装 置:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム: GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)

温 度:135℃

溶 媒:o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール 20 添加)

流 速:1.0ml/min

試 料:0.15%の試料を0.4m1注入

【0072】以上の条件で測定し、試料の分子量算出に あたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した 分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Hou wink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン 換算することによって算出される。

【0073】また、本発明は前述のごとく、次のような 静電荷像現像用トナーによっても達成される。即ち、少 なくとも結着樹脂及びワックス成分を含有する静電荷像 現像用トナーにおいて、該トナーの示差走査熱量計によ り測定されるDSC曲線の昇温時の吸熱ピークにおい て、65~85℃の温度領域と95~130℃の温度領 域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有し、好ま しくは、65~85℃の温度領域と100~130℃の 温度領域にそれぞれ少なくとも一つの吸熱ピークを有 し、それぞれの温度領域での最大吸熱ピークをP,,P 、とした時P、とP、のピーク温度差が50℃以下であ ることで、良好な定着性と現像性が得られる。また、該 トナーのTgが50~65℃、好ましくは50~60℃ であることで、良好な定着性を確保した上で、耐ブロッ キング性を保証できる。

【0074】該最大吸熱ピークP, が65℃未満あるい は該トナーのTgが50℃未満の場合は、比較的低温か ら長時間にわたってトナーが塑性変化をおこし、耐ブロ ッキング性や現像性の劣化を生じやすい。

【0075】該最大吸熱ピークP, が85℃を超えるあ るいは該トナーのTgが65℃を超える場合は、該トナ 一の組成変化が起こり始める温度が高くなり、良好な低 50 温定着性が得られない。

【0076】該最大吸熱ピークP、が95℃以上に存在 しない場合は、該トナー中のワックス成分が比較的高温 になる前に融解してしまい、高温時に十分な離型効果が 得られなくなる。

【0077】該最大吸熱ピークP、が130℃を超える 場合は、該トナーの高温オフセット開始温度付近におい て、離型効果を発揮できる程度にワックスが融解してお らず、耐高温オフセット性を向上させることには至らな W

【0078】該最大吸熱ピークP。と該最大吸熱ピーク P. のピーク温度差が50℃以上の場合は、該トナー中 におけるワックス成分の可塑効果と離型効果の両立が難 しくなり、低温定着性及び耐ブロッキング性と耐高温オ フセット性を同時に満足したトナーを提供することはで きない。

【0079】トナーのDSC測定は前述のワックスの場 合に準じ、各温度の定義は次のように定める(プラス方 向を吸熱とする。具体例として、本発明の実施例9の例 を図4に示す)。

の温度領域の吸熱ピークにおける各温度>

・最大吸熱ピークのピーク温度 (P。 P)

昇温時の65~85℃の温度領域で最大の吸熱ピークの ピークトップ温度。

【0081】<最大吸熱ピークP、を含む100~13 0℃の温度領域の吸熱ピークにおける各温度>

・最大吸熱ピークのピーク温度 (P. P)

昇温時の95~130℃の温度領域で最大の吸熱ピーク のピークトップ温度。

【0082】<すべての吸熱ピークにおける温度> ・トナーのTg(ガラス転移点温度)

昇温時のDSC曲線において、比熱変化の現われる前後 🦠 のベースラインの中間点を結ぶ線とDSC曲線の交点の 温度。

【0083】本発明のトナーに使用される結着樹脂とし ては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0084】例えば、ポリスチレン、ポリーp-クロル スチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびそ の置換体の単重合体;スチレン-p-クロルスチレン共 重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレン 40 ービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸エ ステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重 合体、スチレンーα-クロルメタクリル酸メチル共重合 体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー ビニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチ ルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共 重合体、スチレンープタジエン共重合体、スチレンーイ ソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーイン デン共重合体などのスチレン系共重合体; ポリ塩化ビニ

脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹 脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル 樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エ ポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テ ルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが 使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共 重合体もしくはポリエステル樹脂がある。

【0085】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに 対するコモノマーとしては、例えばアクリル酸、アクリ 10 ル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ア クリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル 酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタク リル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリ ル、メタクリルニトリル、アクリルアミドなどのような 二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体; 例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メ チル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有す るジカルボン酸およびその置換体;例えば塩化ビニル、 【0080】<最大吸熱ピークP。を含む65~85℃ 20 酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステ ル類;例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのよ うなエチレン系オレフィン類;例えばビニルメチルケト ン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン 類;例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテ ル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエー テル類;等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用い られる。

【0086】スチレン系重合体またはスチレン系共重合 体は架橋されていてもよくまた混合樹脂でもかまわな 30 V

【0087】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個 以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよ い。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリンな どのような芳香族ジビニル化合物;例えばエチレングリ コールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリ レート、1, 3ープタンジオールジメタクリレートなど のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル;ジ ビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィ ド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物;および3 個以上のビニル基を有する化合物;が単独もしくは混合 物として用いられる。

【0088】該結着樹脂の合成方法としては、塊状重合 法、溶液重合法、懸濁重合法及び乳化重合法のいずれで

【0089】塊状重合法では、高温で重合させて停止反 応速度を早めることで、低分子量の重合体を得ることも できるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。 溶液重合法では溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利 用して、また開始剤量や反応温度を調節することで低分 ル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹 50 子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発

明で用いる樹脂組成物の中で低分子量体を得る時には好 ましい。

【0090】溶液重合で用いる溶媒としては、キシレ ン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピル アルコール、ベンゼン等が用いられる。スチレンモノマ 一混合物の場合はキシレン、トルエン又はクメンが好ま しい。重合生成するポリマーによって適宜選択される。

【0091】反応温度ととしては、使用する溶媒、開始 剤、重合するポリマーによって異なるが、70℃~23 0℃で行なうのが良い。溶液重合においては溶媒100 重量部に対してモノマー30重量部~400重量部で行 なうのが好ましい。

【0092】更に、重合終了時に溶液中で他の重合体を 混合することも好ましく、数種の重合体をよく混合でき る。

【0093】また、高分子量成分やゲル成分を得る重合 法としては、乳化重合法や懸濁重合法が好ましい。

【0094】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不 溶の単量体 (モノマー) を乳化剤で小さい粒子として水 なう方法である。この方法では反応熱の調節が容易であ り、重合の行なわれる相(重合体と単量体からなる油 相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、そ の結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。 さらに、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重 合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造におい て、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容 易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の 製造方法として他の方法に比較して有利である。

【0095】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体 が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操 作が必要であるので懸濁重合が簡便な方法である。

【0096】懸濁重合においては、水系溶媒100重量 部に対して、モノマー100重量部以下(好ましくは1 0~90重量部)で行なうのが良い。使用可能な分散剤 としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコー ル部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系 溶媒に対するモノマー量等で適当量があるが、一般に水 系溶媒100重量部に対して0.05~1重量部で用い られる。重合温度は50~95℃が適当であるが、使用 40 する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべ きである。また開始剤種類としては、水に不溶或は難溶 のものであれば用いることが可能である。

【0097】使用する開始剤としては、tーブチルパー オキシー2-エチルヘキサノエート、クミンパーピバレ ート、tープチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパ ーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイ

ルパーオキサイド、ジーt-ブチルパーオキサイド、t ープチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイ ド、2、2′ーアゾビスイソブチロニトリル、2、2′ ーアゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4ージメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレ ロニトリル)、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビ 10 ス (t ープチルパーオキシカルボニル) シクロヘキサ ン、2, 2ービス(tープチルパーオキシ) オクタン、 n ーブチル4, 4ービス(tーブチルパーオキシ)バリ レート、2, 2ービス (tープチルパーオキシ) ブタ ン、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシーイソプロピ ル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブ チルパーオキシ) ヘキサン、2, 5ージメチルー2, 5 ージ(tープチルパーオキシ)へキサン、2,5-ジメ チルー2, 5ージ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、 ジー t ーブチルジパーオキシイソフタレート、2, 2-相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行 20 ビス(4, 4ージー t ープチルパーオキシシクロヘキシ ν) プロパン、ジー t -ブチルパーオキシ $\alpha$  -メチルサ クシネート、ジー t ーブチルパーオキシジメチルグルタ レート、ジー t ープチルパーオキシヘキサヒドロテレフ タレート、ジー t ーブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチルー2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) へ キサン、ジエチレングリコール-ビス (t-プチルパー オキシカーボネート)、ジー t ーブチルパーオキシトリ メチルアジペート、トリス( t ーブチルパーオキシ)ト リアジン、ビニルトリス (t-ブチルパーオキシ) シラ 30 ン等が挙げられ、これらが単独あるいは併用して使用で きる。

> 【0098】その使用量はモノマー100重量部に対 し、0.05重量部以上(好ましくは0.1~15重量 部) の濃度で用いられる。

> 【0099】本発明に用いられるポリエステル樹脂の組 成は以下の通りである。

【0100】2価のアルコール成分としては、エチレン グリコール、プロピレングリコール、1, 3ーブタンジ オール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオ ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコー ル、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオ ール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また

(A) 式で表わされるビスフェノール及びその誘導体; [0101]

【外1】

$$H \leftarrow (OR)_{\overline{x}}O \leftarrow (O+S)_{\overline{y}}O \leftarrow (O+S)_{\overline{y}}H \qquad (A)$$

. 30

(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x, yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均 値は0~10である。)

$$H \leftarrow OR')_{\overline{x'}}O \leftarrow \bigcirc O \leftarrow (R'O)_{\overline{y'}}H$$

(式中、R' は-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -又は [0104] 【外3】

であり、x', y' は0以上の整数であり、かつ、x'+y'の平均値は0~10である。) が挙げられる。

【0105】2価の酸成分としては、例えばフタル酸、 テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベン 20 ゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエス テル;こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン 酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級 アルキルエステル; n-ドデセニルコハク酸、n-ドデ シルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアル キルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステ ル;フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸 などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アル キルエステル;等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙 げられる。

【0106】また、架橋成分としても働く3価以上のア ルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ま しい。

【0107】3価以上の多価アルコール成分としては、 例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロ ール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジ ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、 1, 2, 4 ープタントリオール、1, 2, 5 ーペンタン トリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオ ール、2-メチルー1, 2, 4-ブタントリオール、ト 40 着性、耐久性の点で好ましい。 リメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0108】また、本発明における3価以上の多価カル ボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリ ット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタ レントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカル ボン酸、1,2,4-プタントリカルボン酸、1,2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル

\*【0102】また(B)式で示されるジオール類; [0103] 【外2】

(B)

10 ラ (メチレンカルボキシル) メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及び これらの無水物、低級アルキルエステル;次式

(式中、Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素 数5~30のアルキレン基又はアルケニレン基) で表わ されるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級 アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体 が挙げられる。

【0110】本発明に用いられるアルコール成分として は40~60mol%、好ましくは45~55mol %、酸成分としては60~40mol%、好ましくは5 5~45mol%であることが好ましい。

【0111】また3価以上の多価の成分は、全成分中の  $1\sim60$  mol%であることも好ましい。

【0112】現像性、定着性、耐久性、クリーニング性 の点からスチレンー不飽和カルボン酸誘導体共重合体、 ポリエステル樹脂、及びこれらのブロック共重合体、グ ラフト化物、更にはスチレン系共重合体とポリエステル 樹脂の混合物が好ましい。本発明のトナーに使用される 結着樹脂のTg(ガラス転移点)は、好ましくは50~ 70°Cである。

【0113】また、本発明のトナーに使用される結着樹 脂としてはGPCにより測定される分子量分布で10° 以上の領域にピークを有することが好ましく、更に3×  $10^{3} \sim 5 \times 10^{4}$  の領域にもピークを有することが定

【0114】また、正帯電性トナーの場合には、スチレ ンーアクリル共重合体、スチレンーメタクリルーアクリ ル共重合体、スチレンーメタクリル共重合体、スチレン ープタジエン共重合体、ポリエステル樹脂及び、これら のプロック共重合体、グラフト化物、ブレンド樹脂が好 ましく、また負帯電性トナーの場合には、スチレンーア クリル共重合体、スチレンーメタクリルーアクリル共重 合体、スチレンーメタクリル共重合体及びこれらのもと マレイン酸モノエステルとの共重合体、ポリエステル樹 -2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テト 50 脂、及び、これらのブロック共重合体、グラフト化物、

ブレンド樹脂が、現像性の点で好ましい。

【0115】加熱定着用トナーの場合は、結着樹脂としてスチレン系共重合体を使用する時には、ワックスの効果を十分に発揮させるとともに可塑効果による弊害である耐ブロッキング性、現像性の悪化を防ぐために、以下のようなトナーが好ましい。

【0116】トナーのGPC (ジェルパーメイションク ロマトグラフィ)による分子量分布において、3×10 <sup>3</sup> ~5×10<sup>4</sup> の領域、好ましくは3×10<sup>3</sup> ~3×1 0 の領域、特に好ましくは $5 \times 10$  ~ $2 \times 10$  の 領域に少なくともひとつのピーク (P1) が存在するこ とで、良好な定着性、現像性、耐ブロッキング性を得る ことができる。3×10<sup>3</sup> 未満では、良好な耐ブロッキ ング性が得られず、5×10°を超える場合には良好な 定着性が得られない。また10°以上の領域、好ましく は $3 \times 10^{\circ} \sim 5 \times 10^{\circ}$  の領域に少なくともひとつの ピーク (P<sub>2</sub>) が存在し、3×10<sup>5</sup> ~2×10<sup>6</sup> の領 域に10°以上の領域での最大ピークがあることが特に 好ましく、良好な耐高温オフセット性、耐ブロッキング 性、現像性が得られる。このピーク分子量は、大きいほ ど高温オフセットには強くなるが、5×10°以上の領 域ピークが存在する場合には、圧力のかけることのでき る熱ロールでは問題ないが、圧力のかけられない時に は、弾性が大きくなり定着性に影響を及ぼすようにな る。従って、中低速機で用いられる比較的圧力の低い加 熱定着においては、 $3 \times 10^{\circ} \sim 2 \times 10^{\circ}$  領域にピー クが存在し、これが10°以上の領域での最大ピークで あることが好ましい。

【0117】また、10<sup>5</sup> 以下の領域の成分を50%以上、好ましくは60~90%、特に好ましくは65~85%とする。この範囲内にあることで、良好な定着性を示す。50%未満では、十分な定着性が得られないだけでなく粉砕性も劣るようになる。また90%を超えるような場合には、ワックス添加による可塑効果の弊害に対して弱くなる傾向にある。

【0118】ポリエステル系樹脂の使用時には、トナーのGPCによる分子量分布において分子量 $3\times10^\circ\sim1.5\times10^\circ$  の領域、好ましくは $4\times10^\circ\sim1.2$  × $10^\circ$  の領域、特に好ましくは $5\times10^\circ\sim1\times10$  の領域にメインピークが存在することが好ましい。更 40 に、 $1.5\times10^\circ$  以上の領域に少なくとも1つのピークまたショルダーが存在するかあるいは $5\times10^\circ$  以上の領域が5%以上であることが好ましい。またMw/Mnが10以上であることも好ましい。

【0119】メインピークが $3\times10^3$  未満である場合にはワックス添加による可塑効果の弊害を受け易く、耐ブロッキング性、現像性が低下しやすくなる。メインピークが $1.5\times10^4$  を超える場合には、良好な定着性が得られなくなる。 $1.5\times10^4$  以上の領域にピーク、ショルダーが存在する場合や $5\times10^4$  以上の領域 50

が5%以上である場合やMw/Mnが10以上である場合にはワックス添加による可塑効果の弊害を抑制することが可能となる。

【0120】本発明において、トナーのGPCによるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0121】すなわち、40℃のヒートチャンバ中でカ ラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒と してTHF(テトラハイドロフラン)を毎分1mlの流 速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定 する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分 子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により 作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算 出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料として は、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分 子量が $10^2\sim 10^7$  程度のものを用い、少なくとも10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当であ る。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。 なおカラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラム を複数本組み合わせるのが良く、たとえば昭和電工社製 Oshodex GPC KF-801, 802, 80 3,804,805,806,807,800Pの組み 合わせや、東ソー社製のTSKgelG1000H (H д), G2000H (Hд), G3000H (Hд), G4000H (Hn.), G5000H (Hn.), G60  $0.0\,H$   $(H_{\text{M}})$  ,  $G.7.0.0\,H$   $(H_{\text{M}})$  , T.S.K.g.u.ardcolumnの組み合わせを挙げることができる。 【0122】また、試料は以下のようにして作製する。

【0122】また、試料は以下のようにして作製する。 【0123】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしてHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときてHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45~0.5 $\mu$ m、たとえば、マイショリディスクH-25~5、東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0124】本発明に係るトナー中には上記結着樹脂成分の他に、該結着樹脂成分の含有量より少ない割合で以下の化合物を含有させてもよい。例えばシリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、2種以上のαーオレフィンの共重合体などが挙げられる。

【0125】本発明のトナーには荷電制御剤を含有することが好ましい。

【0126】トナーを正荷電性に制御するものとして下記の物質がある。

【0127】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成

物;トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ -4-ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウ ムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、 及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム 塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及 びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタン グステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリ ブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリ シアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の金 属塩;ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサ 10 イド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガ\*

$$R_1$$

$$CH_2 = C$$

$$COOC_2H_4N$$

$$R_3$$

\* ノスズオキサイド;ジブチルスズボレート、ジオクチル スズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジ オルガノスズボレート類 ; グアニジン化合物、イミダゾ ール化合物。これらを単独で或いは2種類以上組み合わ せて用いることができる。これらの中でも、トリフェニ ルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四 級アンモニウム塩が好ましく用いられる。また一般式 (1)

[0128] 【外5】

[R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub> R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> : 置換または未置換の アルキル基(好ましくは、C、~C、)〕で表わされる モノマーの単重合体:前述したスチレン、アクリル酸エ 20 が本発明の構成においては好ましい。 ステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーと の共重合体を正荷電性制御剤として用いることができ る。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂(の全部※

※または一部)としての作用をも有する。

【0129】特に下記一般式(2)で表わされる化合物

(1)

[0130] 【外6】

$$\begin{array}{c|cccc}
R^1 & R^8 \\
R^2 & R^4 \\
R^6 & R^6
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|cccc}
R^1 & R^8 \\
R^6 & R^6
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|ccccc}
R^8 & A^- & (2) \\
R^6 & R^6
\end{array}$$

〔式中、R¹, R², R³, R¹, R⁵, R⁵は、各々 互いに同一でも異なっていてもより水素原子、置換もし くは未置換のアルキル基または、置換もしくは未置換の アリール基を表わす。 $R^{'}$  , $R^{''}$  , $R^{''}$  は、各々互いに 同一でも異なっていてもよい水素原子、ハロゲン原子、 アルキル基、アルコキシ基を表わす。A は、硫酸イオ ン、硝酸イオン、ほう酸イオン、りん酸イオン、水酸イ オン、有機硫酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機り ん酸イオン、カルボン酸イオン、有機ほう酸イオン、テ トラフルオロボレートなどの陰イオンを示す]。

【0131】トナーを負荷電性に制御するものとして下 記物質がある。

【0132】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有 効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯 体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボ ン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシ 50

カルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金 **属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノ** ール誘導体類などがある。

【0133】また次に示した一般式(3)で表わされる アゾ系金属錯体が好ましい。

[0134]

〔式中、Mは配位中心金属を表わし、Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Mn, Fe等があげられる。Arは

アリール基であり、フェニル基、ナフチル基などが挙げ られ、置換基を有してもよい。この場合の置換基として は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド 基および炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基な どがある。X, X', Y, Y'は-O-, -CO-. -NH-, -NR- (Rは炭素数1~4のアルキル基) で ある。

[0135]

【外8】

は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族 アンモニウムあるいはなしを示す。]

\*【0136】特に中心金属としてはFe、Crが好まし く、置換基としてはハロゲン、アルキル基、アニリド基 が好ましく、カウンターイオンとしては水素、アルカリ 金属、アンモニウム、脂肪族アンモニウムが好ましい。 またカウンターイオンの異なる錯塩の混合物も好ましく 用いられる。

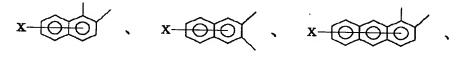
【0137】あるいは次の一般式(4)に示した塩基性 有機酸金属錯体も負帯電性を与えるものであり、本発明 に使用できる。

10 [0138] 【外9】

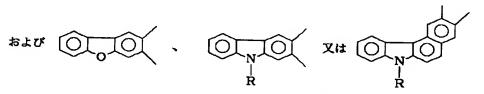
(4)

〔式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Zn, Al, Si,

(アルキル基などの置換基を有していてもよい),



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基を示す)



(Rは、水素原子、C1~C18のアルキル又はアルケニル基を示す)を表わす。 Y<sup>®</sup>は、水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムあるいはなし等が

挙げられる。Zは、一O―あるいは —C—O—である。]

【0139】特に中心金属としてはFe, Cr, Si, Zn, Alが好ましく、置換基としてはアルキル基、ア ニリド基、アリール基、ハロゲンが好ましく、カウンタ ーイオンは水素、アンモニウム、脂肪族アンモニウムが 好ましい。

ては、トナー内部に添加する方法と外添する方法があ る。これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の 種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造 方法によって決定されるもので、一義的に限定されるも のではないが、好ましくは結着樹脂100重量部に対し 【0140】電荷制御剤をトナーに含有させる方法とし 50  $ext{ } ext{ } ex$ 

部の範囲で用いられる。

【0141】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、 現像性、流動性、耐久性向上の為、シリカ微粉末を添加 することが好ましい。

【0142】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BE T法で測定した窒素吸着による比表面積が20m′/g 以上(特に30~400m\*/g)の範囲内でものが良 好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ 徴粉体0.01~8重量部、好ましくは0.1~5重量 部使用するのが良い。

【0143】また、該シリカ微粉末は、必要に応じ、疎 水化、帯電性コントロールなどの目的でシリコーンワニ ス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各 種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能 基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素 化合物等の処理剤で、あるいは種々の処理剤で併用して 処理されていることも好ましい。

【0144】また、現像性、耐久性を向上させるために 次の無機粉体を添加することも好ましい。マグネシウ ム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジ ルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、 アンチモンなどの金属酸化物;チタン酸カルシウム、チ タン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどの複 合金属酸化物;炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭 酸アルミニウム等の金属塩;カオリンなどの粘土鉱物; アパタイトなどリン酸化合物;炭化ケイ素、窒化ケイ素 などのケイ素化合物;カーボンブラックやグラファイト などの炭素粉末が挙げられる。なかでも、酸化亜鉛、酸 化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタ ン酸ストロンチウム、チタン酸マグルシウムなどが好ま しい。

【0145】更に次のような滑剤粉末を添加することも できる。テフロン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素 樹脂;フッ化カーボンなどのフッ化化合物;ステアリン 酸亜鉛等の脂肪酸金属塩;脂肪酸、脂肪酸エステル等の 脂肪酸誘導体;硫化モリブデン、アミノ酸およびアミノ 酸誘導体が挙げられる。

【0146】本発明のトナーは、キャリアと併用して二 成分現像剤として用いることができ、二成分現像方法に 用いる場合のキャリアとしては、従来知られているもの 40 がすべて使用可能であるが、具体的には、表面酸化また は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロ ム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物など の平均粒径20~300μmの粒子が使用される。

【0147】またそれらキャリア粒子の表面に、スチレ ン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素 系樹脂、ポリエステル樹脂等の物質を付着または被覆さ せたもの等が好ましく使用される。

【0148】本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ

着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、 磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイ ト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄;鉄、コバル ト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミ ニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜 鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、 カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステ ン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が 挙げられる。

10 【0149】これらの強磁性体は平均粒子径が2μm以 下、好ましくは0.1~0.5μm程度のものが好まし い。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重 量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂 成分100重量部に対し40~150重量部が良い。

【0150】本発明のトナーに使用し得る着色剤として は、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナーの 着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、 アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイ エロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリ ンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダン スレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を 維持するのに必要充分な量が用いられ、樹脂100重量 部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.2~10 重量部の添加量が良い。また同様の目的で、更に染料が 用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン染料、 キサンテン系染料、メチン系染料があり樹脂100重量 部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.3~1 0 重量部の添加量が良い。

【0151】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製 するには結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯 体、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応 じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキ サー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加 熱ロール、ニーダー、エクストルダーの如き熱混練機を 用いて溶融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金 属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、 冷却固化後粉砕及び分級を行って本発明に係るところの トナーを得ることができる。

【0152】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェ ルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る 静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0153】粒度分布については、種々の方法によって 測定できるが、本発明においてコールターカウンターの マルチサイザーを用いて行った。

【0154】すなわち、測定装置としてはコールターカ ウンターのマルチサイザー I I型 (コールター社製) を 用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及びCX-1パーソナルコンピューター (キヤノン製)を接続し、電解液は特級または1級塩化 磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は 50 ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測

定法としては前記電解水溶液  $100\sim150$  m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1\sim5$  m l 加え、更に測定試料を $2\sim20$  m g 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約  $1\sim3$  分間分散処理を行い、前記コールターカウンターのマルチサイザー I I 型により、アーパチャーとして、トナー粒径を測定するときは、 $100\mu$  mアパーチャーを用いて測定する。トナーの体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均径を体10積分布から求める。

【0155】次に本発明の画像形成方法を図5に示すドラム型感光体を用いた一般的な電子写真装置の概略構成を用いて説明する。

【0156】図において、1は潜像保持体としてのドラム型感光体であり軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で一次帯電手段としての一次帯電用コロナ帯電器2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の潜像形成手段により光像露光L(スリット露光・レーザービーム走査露光など)を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像

【0157】その静電潜像はついで現像手段4でトナー 現像されたそのトナー現像画像が転写手段としての転写 用コロナ帯電器5により不図示の給紙部から感光体1と 転写手段5との間に感光体1の回転と同期取りされて給 送された転写材Pの面に順次転写されていく。

が順次形成されていく。

【0158】像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写 30物(コピー)として機外へプリントアウトされる。

【0159】像転写後の感光体1の表面はクリーニング 手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化されて、更に、前露光手段7により除電処理されて繰り返して像形成に使用される。

【0160】感光体1の1次帯電手段2としては、一次 帯電用コロナ帯電器に代えて感光体に当接して帯電する ローラー帯電器の如き接触帯電手段を用いることが可能 である。この接触帯電手段を用いた場合には、帯電時に 発生するオゾンの発生量を抑制できることからオゾンフ 40 ィルターを用いる必要がなくなるため好ましい。

【0161】更に、転写装置5も転写用コロナ帯電器に代えて感光体に転写材を介して当接して転写するローラ転移帯電器の如き接触転写手段を用いることが可能である。転写時に発生するオゾンの発生量を抑制できることからオゾンフィルターを用いる必要がなくなるため好ましい。

【0162】図6に、本発明のプロセスカートリッジの一具体例を示す。

【0163】以下のプロセスカートリッジの説明におい 50

て、図5を用いて説明した画像形成装置の構成部材と同様の機能を有するものについては、図5と同じ符号を用いて説明する。

【0164】本発明のプロセスカートリッジは、少なくとも現像手段と潜像保持体とが一般的にカートリッジ化されたものであり、画像形成装置本体(例えば、複写機、レーザービームプリンター、ファクシミリ装置)に着脱可能に構成されている。

【0165】図6に示した実施形態では、現像手段4、ドラム状の潜像保持体(感光ドラム)1、クリーニングブレード61を有するクリーニング手段6、一次帯電手段としてのコロナ帯電手段2を一体としたプロセスカートリッジCが例示される。

【0166】本実施形態では、現像手段4は、トナー層厚規制手段としての弾性規制ブレード41とトナー容器42内にトナーを有する一成分系現像剤43を有し、該現像剤43を用い、現像時にはバイアス印加手段からの現像バイアス電圧により感光ドラム1とトナー担持体としての現像スリーブ44との間に電界が形成されて現像工程が実施される。この現像工程を好適に実施する為には、感光ドラム1と現像スリーブ44との間の距離が非常に大切である。

【0167】上記では、現像手段4、潜像保持体1、クリーニング手段6及び一次帯電手段2の4つの構成要素を一体的にカートリッジ化した実施形態について説明したが、本発明においては、現像手段と潜像保持体との少なくとも2つの構成要素が一体的にカートリッジ化されたものであればよく、現像手段、潜像保持体及びクリーニング手段の3つの構成要素、現像手段、潜像保持体及び一次帯電手段の3つの構成要素、或いは、その他の構成要素を加えて一体的にカートリッジ化することも可能である。

【0168】図5において光像露光Lは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、或いは、原稿を読み取り信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などにより行われる。

【0169】ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、光像露光Lは受信データをプリントするための露光になる。図7はこの場合の1例をブロック図で示したものである。

【0170】コントローラ11は画像読取部10とプリンター19を制御する。コントローラ11の全体はCPU17により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路13を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路12を通してプリンター19に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ18はプリンター19を制御している。14は電話である。

表2 ワックス (混合品) のDSC 測定結果

			大吸熱ピークPiを含む吸熱ピーク		最大吸熱ビークPaを含む吸熱 ビーク				
ワックス	トナー	吸熱ピークの 始点のオン セット温度 (℃)	最大吸熱ピー ク温度 (*C)	吸熱ピークの 終点のオン セット温度 (℃)	吸熱ピークの 始点のオン セット温度 (℃)	最大吸無ビー ク温度 (℃)	ピーク担度 の差 (℃)		ピーク高さ の比 P <sub>1</sub> :P <sub>2</sub> :P <sub>3</sub>
B,E	1,2,3	72	86	94	90	109	23	1:0. 25:0. 72	
C.E	4	67	79	90	85	108	27	1:0. 21:0. 71	
B,G	5	69	84	88	94	105	21	1:0. 12:0. 67	
C,G	6	64	77	79	88	105	28	1:0.10:0.66	
C,F	7	70	80	97	81	120	40	1:0.19:0.70	
I,J	8	61	69	71	95	113	44	1:0.09:0.64	
С,Н	9	58	66	70	103	120	55	1:0.07:0.63	
C.K	10	60	76	80	84	94	18	1:0.11:1.58	
A	11	39	95	109	_	-		_	
D	12	_	-	_	69	128	_	_	
135°, 660P	13	41	65	70	113	123	58	1:0:0.62	
550P, 660P	14		_	.–	130	138			

[0211]

\* \* 【表 3 】 表3 トナーのDSC測定結果

まる 「ノーのしる。例に相乗								
	 	ワックス	最大吸熱ピークPsを含む 吸熱ピーク	最大股熱ピークP4を含む 吸熱ピーク	ピーク温度	トナーTg		
			最大吸熱ビーク温度 (℃)	最大吸熱ピーク温度 (℃)	の差 (℃)	(%)		
実施例 1	1	B, E	8 8	108	20	57.7		
実施例 2	2	B, E	8 8	108	20	57. 5		
実施例 3	3	В, Е	8.8	108	20	57. 3		
実施例 4	4	C, E	80	105	25	55.5		
実施例 5	5	B, G	8 6	103	17	57. 6		
実施例 6	6	C, G	79	102	23	56. 3		
実施例 7	7	C, F	83	118	3 5	56. 3		
実施例 8	8	I, J	7 0	110	40	52.6		
実施例 9	9	С, Н	6.8	117	4 9	52.2		
実施例 10	10	С, К	7 4	96	2 2	52.8		
比較例 1	1 1	Α	9.8	_		51.1		
比較例 2	1 2	D	_	125		59. 2		
比較例 3	13	135°, 660P	6 6	1 2 2	56	49. 1		
比較例 4	1 4	550P, 660P	_	135		59.7		
比較例 5	1 6	(なし)				60. 5		

【0171】回線15から受信された画像(回線を介し て接続されたリモート端末からの画像情報)は、受信回 路12で復調された後、CPU17は画像情報の複号処 理を行い順次画像メモリ16に格納される。そして、少 なくとも1ページの画像がメモリ16に格納されると、 そのページの画像記録を行う。CPU17は、メモリ1 6より1ページの画像情報を読み出しプリンタコントロ ーラ18に複合化された1ページの画像情報を送出す る。プリンタコントローラ18は、CPU17からの1 ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記 10 録を行うべく、プリンタ19を制御する。

【0172】尚、CPU17は、プリンタ19による記 録中に、次のページの受信を行っている。

【0173】以上の様に、画像の受信と記録が行われ る。

[0174]

【実施例】以下具体的実施例によって、本発明を説明す

【0175】最初に、本発明に用いられるワックスにつ いて述べる。

【0176】チーグラー触媒を用いて、エチレンを低圧 重合し、比較的低分子量のワックスAを得、分別結晶化 により分子量分布をある程度シャープにしたワックスB を得た。また、ワックスAを用いて、真空蒸留法により 分子量分布をシャープにしたワックスCを得た。また、 チーグラー触媒を用いて、エチレンを低圧重合し、同様 の重合によるワックスAよりは高分子量のワックスDを 得、分別結晶化により分子量分布をある程度シャープに したワックスE、Fを得た。また、ワックスDを用い て、真空蒸留法により分子量分布をシャープにしたワッ クスG,Hを得た。また、ワックスAとワックスDの混 合物から真空蒸留法により、分子量分布をシャープにし たワックスKを得た。

【0177】また、パラフィンワックス135° (日本 石油社製)とビスコール660P(三洋化成社製)を用 いて、真空蒸留法により分子量分布をシャープにしたワ ックスとして、パラフィンワックス135° よりワック スIを、ビスコール660PよりワックスJを得た。こ れらの物性を表1に記す。

【0178】次に、本発明に用いられる結着樹脂につい 40 て述べる。

【0179】(樹脂合成例1)窒素ガス導入管、コンデ ンサー、攪拌機、温度計を具備した4つ口のフラスコに キシレン200重量部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌 し140℃に保ち、スチレン84重量部、n-ブチルア クリレート16重量部、開始剤としてジー t ーブチルパ ーオキサイド(DTBP)2重量部の混合物を、連続滴 下装置を用いて4時間かけて滴下し重合を行った後、脱 溶剤し重合体Aを得た。該重合体Aの分子量分布をGP Cで測定したところ、分子量1.2万に極大値を有し、

Mw/Mnが2. 2であった。

【0180】 (樹脂合成例2) 樹脂合成例1の重合装置 にポリビニルアルコールの0.1%水溶液300重量部 に、スチレン80重量部、n-ブチルアクリレート20 重量部、開始剤として2, 2ービス(4, 4ージーtー ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン0.2重量 部の混合物を仕込み重合温度90℃にて24時間で重合 を行った。その後、冷却、水洗い、乾燥し、重合体Bを 得た。該重合体Bの分子量分布をGPCで測定したとこ ろ、分子量78万に極大値を有し、Mw/Mnが3.8

【0181】前記重合体Aと重合体Bを75:25の重 量比で溶液混合して、スチレン-アクリル酸エステル共 重合体の結着樹脂1を得た。

【0182】〈実施例1〉

・結着樹脂 100重量部 ・四三酸化鉄 80重量部 ・トリフェニルメタン染料 2重量部 ・ワックスB 4 重量部 ・ワックスE 2重量部

【0183】上記材料を予備混合した後、130℃に設 定した二軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を 冷却し、カッターミルで粗粉砕した後、ジェット気流を 用いた微粉砕機を用いて微粉砕し、得られた微粉砕粉を コアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し て、重量平均粒径 7. 8μmのトナー1を得た。このト ナー100重量部と、正帯電疎水性コロイダルシリカ微 粉末0.6重量部とを混合(外添)してトナー粒子表面 にコロイダルシリカ微粉末を有するトナーを現像剤とし た。ワックスB, Eを2:1の比率で混合した時の物性 を表2、トナー物性を表3に記す。また、このトナーの 定着性試験、耐オフセット性試験、耐ブロッキング性試 験及び画出し試験を行った。

【0184】その結果、良好な低温での定着性及び低、 髙温での良好な耐オフセット性が得られた。また、耐ブ ロッキング性、画像濃度安定性、感光体への融着、ブロ ッチ、画像上へのカブリにおいてもまったく問題はなか った。その結果を表4に記す。

【0185】トナーの評価の試験方法は次の通りであ

【0186】 定着性及び耐オフセット性試験

図5に示した画像形成装置として電子写真複写機NP4 835 (キヤノン株式会社製) の定着器を取り外した改 造機に、上記現像剤を投入し、未定着画像を得た。 ― 方、NP4835から取り外した定着器を改造して温度 可変の熱ローラー外部定着器とし、これを用いて、未定 着画像の定着性試験及び耐オフセット性試験を行った。 【0187】外部定着器のニップを5.5mm、プロセ ススピードを200mm/ s に設定し、100℃~24 50 0℃の温度範囲で5℃おきに温調して、各々の温度で未

	   ++-	ワックス	定	着	オフ・	セット	キ尉ンプ	安國	の服	7	#
	.,	////	定若開始温度(°C) (濃度低下10%以下)	親度低下率(%) (180°Cの定着)	低温始点 (°C)	高温終点	グロッ	定機性度	設体へ	7 7	プリ
実施例 1	1	B, E	155	7	145	230	0	0	0	0	0
実施例 2	2	B, E	155	7	140	230	0	0	0	0	0
実施例 3	3	B, E	150	5	140	230	0	0	0	0	0
実施例 4	4	C, E	150	4	140	230	0	0	0	0	0
実施例 5	5	B, G	155	7	140	235	0	0	0	<u>@</u>	0
実施例 6	6	C, G	150	3	135	235	0	0	0	0	0
実施例 7	7	C, F	150	5	140	>240	0	0	0	0	0
実施例 8	8	I, J	145	1	135	>240	0	0	0	0	6
実施例 9	9	С. Н	145	0	130	> 2 4 0	0	0	0	0	0
実施例10	10	С, К	155	8	140	230	0	0	0	0	0
比較例 1	1 1	A	145	2	135	180	×	×	0	0	0
比較例 2	1 2	D	185	3 4	175	>240	0	0		Δ	Δ
比較例 3	1 3	135° 660P	150	4	135	>240	×	Δ	_ @	0	<u></u>
比較例 4	1 4	550P 660P	185	48	180	>240	0	_ @	<u> </u>	0	0
比較例 5	1 5	(なし)	185	53	180	190	0	0	Ø	0	©

#### [0213]

【発明の効果】本発明は、前述したようなワックスを用いることにより、低温定着性及び耐オフセット性に優れた定着温度範囲の広いトナーを提供することができる。 【0214】また、本発明は、耐ブロッキング性に優れ、現像性が劣化しないトナーを提供することができる。

【0215】更に、本発明は、感光体上への融着がなく、ブロッチの発生しない、画像上へのカブリのないトナーを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナー1 (実施例1) におけるワックスB, Eを2:1で混合したときの昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図2】本発明のトナー9(実施例9)におけるワックスC, Hを2:1で混合したときの昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図3】本発明のトナー9(実施例9)におけるワックスC, Hを2:1で混合したときの昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図4】本発明のトナー9 (実施例9) の昇温時のDS C曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図5】本発明の画像形成方法を説明するための画像形成装置の概略構成図を示す図である。

【図6】本発明のプロセスカートリッジを説明するための一具体例を示す図である。

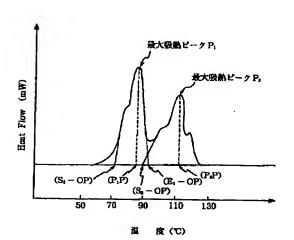
【図7】本発明の画像形成方法をファクシミリ装置のプリンターに適用する場合のブロック図を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1 潜像保持体
- 1 a 軸
- 2 帯電手段
- 3 露光部
- 4 現像手段
- 5 転写手段
- 0 6 クリーニング手段
  - 7 前露光手段
  - 8 像定着手段
  - 10 画像読取部
  - 11 コントローラ
  - 12 受信回路
  - 13 送信回路
  - 14 電話
  - 15 回線
  - 16 メモリ
  - 1.7 CPU
  - 18 プリンタコントローラ
  - 19 プリンタ
  - 41 トナー層厚規制手段
  - 42 トナー容器
  - 4 3 現像剤
  - 4.4 トナー担持体
  - C プロセスカートリッジ
  - L 光像露光
  - P 転写材

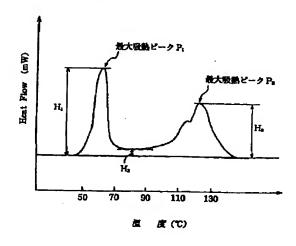
【図1】

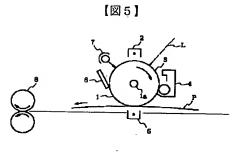
# ワックスの昇温時のDSC曲線 (実施例1;ワックスB,E)



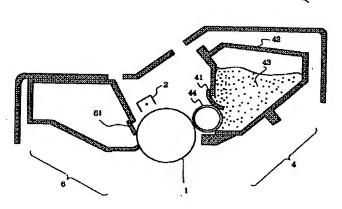
【図3】

# ワックスの昇温時のDSC曲線 (実施例9;ワックスC, H)



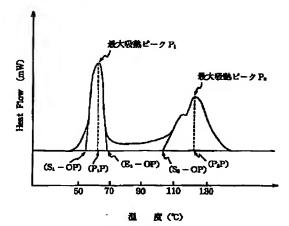


【図 6】



# 【図2】

# ワックスの昇温時のDSC曲線 (実施例9;ワックスC, H)



定着画像の定着を行い、得られた定着画像を50g/cm<sup>2</sup>の加重をかけたシルボン紙で摺擦し、摺擦前後の画像濃度低下率が10%以下となる定着温度を定着開始温度とした。

【0188】オフセットは、目視で未定着のトナーによる画像汚れのでなくなる温度を低温オフセットフリー始点とし、摺擦前後の画像濃度低下率が10%以下となった温度以上の定着器温度でオフセットのでなくなる温度を定着開始温度とし、温度を上げ、オフセットのでない最高温度を高温オフセットフリー終点とした。

### 【0189】画出し試験

図5に示した画像形成装置として電子写真複写機NP4835(キヤノン株式会社製)を用い、A4サイズの画像面積率6%の原稿でA4サイズの転写紙に連続5000枚の画出しを行い、コピー画像から画像濃度、カブリを、また感光体上の様子及びコピー画像からトナー融着を評価した。また、画出し中のトナー担持体上のトナーコート状態及びコピー画像から、ブロッチの評価を行った。

## 【0190】 (画像濃度安定性)

- ◎ 画像上の濃度ムラはなく、濃度も安定して良好。
- 画像上の濃度ムラはないが、濃度低下若干あり。
- △ 画像上の濃度ムラ少々あり、濃度低下あり。
- × 画像上の濃度ムラ及び濃度低下が顕著にあり。

#### 【0191】 (カブリ)

- ◎ 全く見られない。
- 画像上の一部分にかすかに現れるが、実用上問題な し。
- △ 画像上の全面にかすかに現れる。
- × 画像上の全面に著しく現れる。

### 【0192】 (トナー融着)

- ◎ 全く見られない。
- 感光体上にわずかに見られるが、画像上には現れない。
- △ 感光体上に見られ、画像上にもかすかに現れる。
- × 画像上に著しく見られる。

#### 【0193】 (ブロッチ)

- ◎ 全く見られない。
- トナー担持体上にわずかに見られるが、画像上には 現れない。
- $\Delta$  トナー担持体上に見られ、画像上にもかすかに現れる。
- × 画像上に著しく見られる。

# 【0194】耐ブロッキング性試験

約10gの現像剤を100ccポリコップに入れ、50 ℃で3日放置した後、目視で評価した。

- ◎ 凝集物は見られない。
- 凝集物は見られるが容易に崩れる。
- △ 凝集物が見られるが振れば崩れる。
- × 凝集物をつかむ事ができ容易に崩れない。

【0195】〈実施例2〉実施例1において、ワックス B4重量部とワックスE2重量部を予め攪拌しながら溶 融混合し、冷却固化後粉砕したワックスを使用すること を除いて、実施例1と同様にしてトナー2を調製し、評 価を行った。その結果を表4に、また、トナーの物性を 表3に記す。

【0196】〈実施例3〉実施例1において、結着樹脂及びワックスの代わりに、100重量部の結着樹脂1をキシレン溶剤中に溶解し、樹脂溶解液温度を上げ、攪拌10 しながらワックスB4重量部とワックスE2重量部を添加混合し、脱溶媒・乾燥させた、ワックスを含有した結着樹脂を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー3を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、トナーの物性を表3に記す。

【0197】〈実施例4〉ワックスC4重量部とワックスE2重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー4を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、ワックスC, Eを2:1の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

20 【0198】〈実施例5〉ワックスB4重量部とワックスG2重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー5を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、ワックスB, Gを2:1の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

【0199】〈実施例6〉ワックスC4重量部とワックスG2重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー6を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、ワックスC, Gを2:1の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

30 【0200】〈実施例7〉ワックスC4重量部とワックスF2重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー7を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、ワックスC, Fを2:1の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

【0201】〈実施例8〉ワックスI4重量部とワックスJ2重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー8を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、ワックスI, Jを2:1の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

【0202】〈実施例9〉ワックスC4重量部とワックスH2重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー9を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、ワックスC, Hを2:1の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

【0203】〈実施例10〉ワックスC4重量部とワックスK2重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー10を調製し、評価を行った。その結果を表4に、また、ワックスC, Kを2:1の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

50 【0204】 〈比較例1〉 ワックスA4 重量部のみを用

いることを除いて、実施例1と同様にしてトナー11を 調製し、評価を行ったが、耐ブロッキング性、耐高温オフセット性、画像濃度安定性に著しく劣るものとなった。結果を表4に、また、トナーの物性を表3に記す。 【0205】〈比較例2〉ワックスD4重量部のみを用いることを除いて、実施例1と同様にしてトナー12を 調製し、評価を行ったが、低温定着性に著しく劣り、更に感光体への融着、ブロッチ、画像上へのカブリに劣るものとなった。結果を表4に、また、トナーの物性を表3に記す。

【0206】(比較例3)パラフィンワックス135°(日本石油社製)3重量部と、ビスコール660P(三洋化成社製;低分子量ポリプロピレンワックス)10重量部を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー13を調製し評価を行ったが、耐ブロッキング性に著しく劣り、画像濃度安定性に劣るものとなった。結果を表4に、また、135°と660Pを3:10の比率\*

\*で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

【0207】〈比較例4〉ビスコール550P3重量部とビスコール660P2重量部(三洋化成社製;低分子量ポリプロピレンワックス)を使用することを除いて、実施例1と同様にしてトナー14を調製し評価を行ったが、低温定着性に著しく劣るものとなった。結果を表4に、また、550Pと660Pを3:2の比率で混合した時の物性を表2に、トナーの物性を表3に記す。

10 【0208】〈比較例5〉ワックスを使用しないことを 除いて、実施例1と同様にしてトナー15を調製し、評 価を行ったが、低温定着性、耐高温オフセットに著しく 劣るものとなった。結果を表4に、また、トナーの物性 を表3に記す。

[0209]

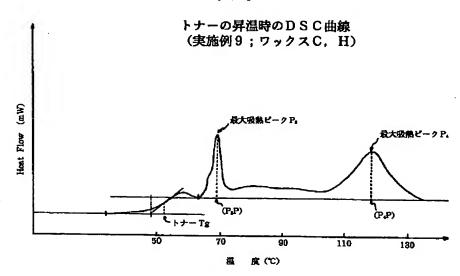
【表1】

表1 ワックスのDSC及びGPC測定結果

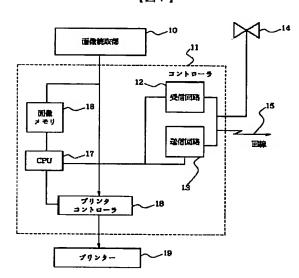
ワックス	吸熱ピークの始点の オンセット温度 (℃)	最大吸熱ピーク温度 (°C)   一般点の 最終ピークの終点の オンセット温度(°C)		Mn	Mw/Mn
A	38	95	109	390	2. 7
В	8 5	7 8	86	610	1. 4
С	5 5	6 2	68	460	1. 2
D	6 9	1 2 8	145	2000	6. 5
E.	8 0	120	123	1800	3. 6
F	7 5	132	138	1900	4. 1
G	9 7	115	123	1300	2. 3
н	110	128	131	2200	1. 8
I	6 2	7 0	79	540	1. 3
J	105	120	125	1600	2. 1
К	8 1	9 5	105	840	1, 3
135° 日本石油	3 9	63	6 7	2 4 5	1. 3
660P 三洋化成	124	133	148	830	4. 4
550P 三洋化成	1 3 0	137	152	1000	5. 9

[0210]





# 【図7】



# フロントページの続き

### (72)発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内